

APLICACIÓN DE TRANSPORTE REACTIVO AL ESTUDIO DE LA MOVILIDAD DEL ARSÉNICO EN LA ZONA NO SATURADA

^{1,2} Dietrich, Sebastián, ^{1,2,3} Bea, Sergio Andrés, ^{1,2,4} Weinzettel, Pablo

¹ Instituto de Hidrología de Llanuras, "Dr. Eduardo Jorge Usunoff", Rep. de Italia 780, Azul, Bs. As.

² Universidad Nacional del Centro de la Provincia de Bs. As.

³ Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET). Av. Rivadavia 1425 CABA

⁴ Comisión de Investigaciones Científicas de la provincia de Bs.As. (CIC)

sebadietrich@faa.unicen.edu.ar

Resumen

Es ampliamente aceptado que el As contenido en las aguas subterráneas de la llanura Pampeana proviene de los propios sedimentos loésicos que constituyen los acuíferos. Sin embargo, investigaciones recientes confirman la presencia de concentraciones de As relativamente anómalas dentro de la zona no saturada (ZNS), que podrían ser movilizadas hacia el acuífero por medio de las aguas de recarga, o por las variaciones del nivel freático. Sin embargo, comprender la dinámica del As en la ZNS es compleja ya que los principales procesos que controlan la movilidad del As (adsorción/desorción, la co-precipitación/co-disolución y las reacciones redox), están acoplados con los de flujo matricial y preferencial, la evapotranspiración, la infiltración y recarga. La modelación del transporte reactivo surge como una herramienta que permite estudiar en forma acoplada todos estos procesos. Este trabajo propone aplicar esta metodología para capturar la dinámica del As, y comprender los procesos que controlan su retención o liberación. La validación del modelo de flujo se realizó mediante información de tensiómetros, sondas de humedad y piezometría de una parcela experimental. Por su parte, el modelo hidroquímico se validó utilizando análisis químicos del agua poral de la ZNS. Los resultados de la modelación del transporte reactivo indican que la dinámica del nivel de las aguas subterráneas, y la competencia del sistema carbono por los sitios de adsorción sobre los óxidos/hidróxidos de hierro ejercerían el principal control sobre la disponibilidad del As en la ZNS.

Palabras claves: zona no saturada, arsénico, modelación del transporte reactivo, adsorción, llanura Pampeana

Abstract

It is an accepted fact, that the As in shallow groundwaters from Pampean plain originates in the loessic sediments that compound the aquifers. However, recent findings confirm the presence of anomalous As concentrations in the unsaturated zone (UZ), which may be mobilized to shallow aquifers by recharge waters and by variations in water table. However, As dynamic in the UZ is very complex since main hydrogeochemical processes that control As mobility (adsorption/desorption, co-precipitation/co-dissolution and redox reaction) develop simultaneously with water flow, evapotranspiration, infiltration and recharge. Reactive transport modeling is an interesting tool that allows simulating coupled hydrodynamic and hydrogeochemical processes. The aim of this work was to apply reactive transport modeling to elucidate the processes that favor As release from sediments in the unsaturated zone. The flux model was validated by means of data from tensiometers, soil wetness probes and water table fluctuations. On the other hand, the hydrochemical model was validated using the composition of pore water in the UZ. The results of reactive transport modeling showed that the water table fluctuations along with carbon system competition for adsorption sites onto oxides/hydroxides may exert the main control on the As availability in the UZ.

Keywords: unsaturated zone, arsenic, reactive transport modeling, adsorption, Pampean plain.

INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS

En el ámbito de la llanura Pampeana, muchas poblaciones que se abastecen de aguas subterráneas para consumo humano, enfrentan serias dificultades para el aprovisionamiento con bajos tenores de As (Auge et al., 2013; Bundschuh et al., 2004; Rosso et al., 2011, Sracek et al., 2009, entre otros). En estos casos, es común que la explotación se realice desde los acuíferos más someros, los cuales se componen en su mayoría de sedimentos loésicos (Frenguelli, 1955; Zárate, 2003).

Se acepta comúnmente que las cenizas volcánicas contenidas en el loess, producto del vulcanismo terciario y cuaternario de los Andes, serían la principal fuente de As en estos sedimentos (Nicolli et al., 1989; Smedley et al., 2002). Sin embargo, investigaciones recientes descartan esta hipótesis como origen único del As para esta región. Blanco et al. (2006) encontraron que tanto los minerales pesados como livianos de la fracción psamítica contienen concentraciones incluso superiores a las encontradas en los vidrios volcánicos, de hasta 27 mg kg^{-1} . A su vez, valores similares fueron hallados en la fracción arcilla (Blanco et al., 2012). Los mismos se encuentran muy por encima de la media de $8,6 \text{ mg kg}^{-1}$ hallada por Arribére et al. (1997) para muestras de suelos y loess de la llanura Pampeana. Al respecto, Blanco et al. (2012) proponen que la sustitución isomórfica permite incorporar el As en la estructura de los cristales, reemplazando átomos de similares radios iónicos, como Si, Al, Fe y Ti. A su vez, proponen que el As es removido en primer lugar de los minerales que están en la fracción psamítica principalmente por hidrólisis de silicatos y carbonatos.

De entre los muchos mecanismos que han sido propuestos para explicar las elevadas concentraciones de As en las aguas subterráneas (Nickson et al., 2000; McArthur et al., 2001, entre otros), interesa aquí el propuesto por Appelo et al. (2002), quienes sostienen que el As puede ser desplazado de los sedimentos (principalmente de los óxidos de Fe) a causa de la competencia por los sitios de adsorción que ejerce el ion bicarbonato y/o carbonato disuelto en el agua. Varios autores han realizado experimentación de laboratorio (Villalobos y Leckie, 2001; Anawar et al., 2004) demostrando precisamente que el HCO_3^- promueve la remoción del As adsorbido sobre los óxidos de Fe bajo condiciones de pH alcalino.

En los sedimentos de la llanura Pampeana es frecuente la presencia de niveles ricos en carbonatos (Smedley et al., 2002), los cuales aparecen también en la zona no saturada formando niveles de extensión regional que reciben el nombre de horizontes petrocálcicos o "tosca" (Amiotti et al., 2001). Estos niveles son de sustancial importancia ya que por un lado, imponen restricciones al flujo del agua (Dietrich et al., 2014), y por otro, podrían desempeñar un rol muy importante en la movilidad del As al comportarse como una potencial fuente de alcalinidad (Appelo et al., 2002, Smedley et al., 2002, Puccia et al., 2015), o constituir un término fuente adicional (Yokohama et al., 2012; Costagliola et al., 2013). En línea con estas investigaciones, Limbozzi (2011) encontró concentraciones de hasta 20 mg kg^{-1} en los horizontes petrocálcicos de la ZNS. El As contenido en estos depósitos podría ser liberado al agua de recarga por procesos de disolución de carbonatos.

La complejidad de los procesos que gobiernan la geoquímica del As obliga a pensar en el uso de herramientas numéricas que permitan capturar la dinámica del As bajo una premisa de procesos acoplados. En este contexto, el transporte reactivo se presenta como una herramienta capaz de lograr este cometido. Por lo tanto, el objetivo de este trabajo es aplicar un modelo de transporte reactivo para estudiar los procesos que pueden promover la liberación del As en la zona no saturada y ser transportados luego al acuífero somero en un ambiente de llanura.

METODOLOGIA

Sitio de estudio

El sitio de estudio utilizado para llevar adelante esta investigación se localiza en un

sector aledaño a la ciudad de Azul, provincia de Buenos Aires, dentro del predio de la Universidad Nacional del Centro de la Provincia de Buenos Aires. El suelo se clasifica como Argiudol compuesto por un horizonte A hasta los 18 cm, un horizonte Bt desde hasta los 66 cm, el horizonte Ck hasta los 90 cm y finalmente, un horizonte petrocálcico que se extiende desde los 90 cm hasta los 130 cm de profundidad. Tanto el suelo como el horizonte petrocálcico se apoyan sobre el loess pampeano, y una descripción completa del perfil se encuentra en Dietrich et al. (2014, 2016), mientras que la distribución de los contenidos de As en Dietrich et al. (2016).

Mediciones de campo

En el sitio de estudio se cuenta con una parcela experimental destinada al estudio de la hidrodinámica e hidroquímica de la ZNS. La misma se encuentra instrumentada con tensiómetros a diferentes profundidades, sondas de humedad, piezómetros, una estación meteorológica de registro automático, y cápsulas de succión. Interesan particularmente estas últimas, ya que con ellas es posible el muestreo del agua de poro a diferentes profundidades y a lo largo del tiempo. Actualmente se cuenta con cinco cápsulas a las profundidades 30, 60, 90, 120 y 150 cm, de las que obtuvieron muestras a las que se realizó análisis químicos de mayoritarios y As. Los análisis que se muestran corresponden al inicio del periodo simulado. Por otro lado, en uno de los piezómetros, con filtro entre los 8 y 10 m, se ha medido una concentración de As de 70 ppb.

Transporte reactivo

Para la simulación del transporte reactivo se utilizó el código MIN3P (Mayer et al., 2002, Bea et al., 2012, 2015). Este modelo, además del transporte de calor, resuelve el flujo de agua y transporte de vapor en la ZNS de acuerdo a la formulación de Philip y De Vries (1957):

$$\frac{\delta}{\delta t} S_l \rho_l + \frac{\delta}{\delta t} S_v \rho_v = \nabla q_l + \nabla q_v + f_w + \zeta \quad (1)$$

donde ϕ es la porosidad, S_l y S_v son las saturaciones de agua y vapor, respectivamente, ρ_l y ρ_v son las densidades de la fase líquida y vapor, respectivamente, t es el tiempo, q_l y q_v son los flujos de agua y vapor, f_w es un término fuente sumidero del fluido y ζ es una constante que relaciona el área superficial en el límite del espacio poral con respecto a su volumen. Una descripción completa de estas ecuaciones puede encontrarse en Bea et al. (2012, 2015). La relación entre S_l y S_v , con las succiones es modelada mediante la expresión de van Genuchten et al. (1980).

Para la resolución de las ecuaciones del transporte reactivo multicomponente, MIN3P utiliza la aproximación por sustitución directa (Mayer et al., 2002), en donde se resuelve el balance de masa para cada una de las N_c componentes químicas de acuerdo a:

$$\frac{\partial}{\partial t} (\phi S_l T_j^a) + \frac{\partial}{\partial t} (\phi S_g T_j^g) = \nabla v_l T_j^a - \nabla \phi S_l \tau_a D_a \nabla T_j^a - \nabla \phi S_g \tau_g D_g \nabla T_j^g + Q_j^a + f_j^a + f_j^g \quad (2)$$

donde T_j^a y T_j^g son las concentraciones totales para la j -ésima componente en la fase líquida y gaseosa, respectivamente; v_l es el flujo de Darcy, τ_a y τ_g son las tortuosidades para las fases líquido y vapor, respectivamente, D_a es el tensor de difusión-dispersión acuosa; D_g es el coeficiente de difusión de un gas en el aire; Q_j^a , es un término fuente-sumidero para la j -ésima componente; f_j^a y f_j^g son los términos fuente-sumidero asociados a los flujos en la fase líquida y gaseosa en el contorno para la j -ésima componente, respectivamente.

En la Figura 2, se muestra dominio bidimensional simulado, el cuál se extiende desde la superficie hasta los 3,5 m de profundidad. Dicha extensión permitió contener las variaciones de la superficie freática durante el periodo simulado, la que osciló entre los 0,68

y 3,25 m de profundidad.

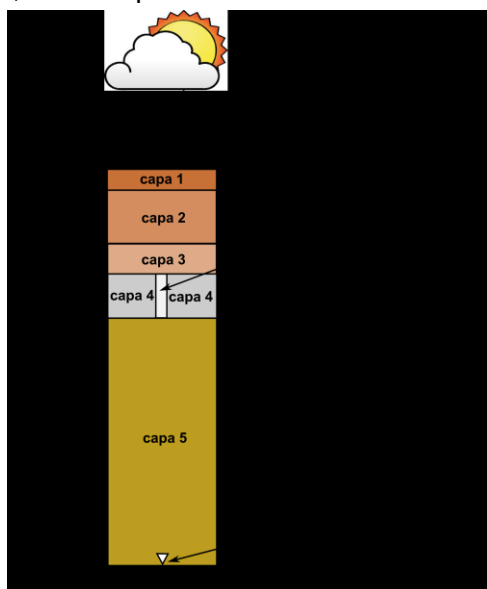


Figura 1. Dominio bidimensional utilizado en la simulación del transporte reactivo, que incluye las capas, sus espesores, y las condiciones de contorno.

El dominio fue zonificado de acuerdo a las variaciones litológicas descritas anteriormente, i.e., cinco materiales que incluyen el suelo (horizontes A, Bt y Ck), el horizonte petrocálcico o tosca (Ckm) y el loess parental de este suelo. Los parámetros hidráulicos para cada uno de los materiales se sintetizan en la Tabla 1, y fueron tomados de Dietrich et al., (2014). Al horizonte petrocálcico se le añadió una fractura para simular el flujo preferencial, también incluido en la Tabla 1.

Las condiciones de contorno del modelo se consideraron variables en el tiempo, y las mismas se muestran en la Figura 1. En la parte superior se impusieron condiciones de contorno atmosféricas (Bea et al., 2012; temperatura de la atmósfera, radiación solar, evapotranspiración, precipitaciones, etc.).

Tabla 1. Parámetros hidráulicos y de la ecuación de van Genuchten et al (1980), para cada uno de las zonas del modelo. θ_r y θ_s son los contenidos de humedad residual y saturado; α es la inversa de la presión de entrada de aire (cm^{-1}), n y l son parámetros empírica y K_s es la conductividad hidráulica saturada (cm d^{-1})

Material	θ_r	θ_s	α	n	K_s	l
Capa 1 (A)	0,15	0,45	0,005	1,60	0,50	0,5
Capa 2 (Bt + BCk)	0,15	0,46	0,004	1,56	0,06	0,5
Capa 3 (Ck)	0,18	0,45	0,0045	1,57	0,30	0,5
Capa 4 (Ckm)	0,17	0,44	0,006	1,50	0,20	0,5
Capa 5 (Loess)	0,15	0,41	0,007	1,60	2,00	0,5
Fractura	0,15	0,41	0,007	1,60	20,0	0,5

En la parte inferior se impuso la presión de agua representando la superficie freática. Si bien la definición del dominio se realizó en 2D, se asumió flujo predominantemente vertical, sin aportes laterales (bordes impermeables).

Se definieron ocho componentes para la descripción del sistema geoquímico, y las principales reacciones químicas en equilibrio incluidas se muestran en la Tabla 2. Se consideraron las componentes químicas H^+ , H_3AsO_4 , CO_3^{-2} , Cl^- , Na^+ , Ca^{+2} , Mg^{+2} , y la formación de los complejos acuosos OH^- , MgOH^+ , $\text{MgCO}_3(\text{ac})$, MgHCO_3^+ , NaOH , CaOH^+ , CaHCO_3^+ , $\text{CaCO}_3(\text{ac})$, $\text{CO}_2(\text{ac})$, NaCO_3^- , $\text{NaHCO}_3(\text{ac})$, H_2AsO_3^- , HAsO_3^{-2} , H_4AsO_3^+ , H_2AsO_4^- , HAsO_4^{-2} , AsO_4^{-3} , HCO_3^- y $\text{H}_2\text{CO}_3(\text{ac})$. Se incluyeron también las reacciones de disolución/precipitación de calcita ($\text{CaCO}_3(\text{s})$), y la exsolución de $\text{CO}_2(\text{g})$. En cuanto a las reacciones de complejación superficial, se han considerado las reacciones de adsorción de As(V) (Dzombak y Morel, 1990), así como también la adsorción de las especies de carbono que compiten con el As por los sitios de adsorción (Appelo et al., 2002). También se consideraron las reacciones de intercambio catiónico Na/K/Ca/Mg.

Los contenidos de calcita y goethita fueron estimados a partir de experimentos de extracciones secuenciales (Dietrich et al., 2016). Cabe aclarar que la goethita fue asumida como el único óxido de hierro con capacidad adsorbente, y para este último, se utilizó un

área específica de $158,1 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ y una densidad de sitios de 1.004 por nm^2 (Kanematsu et al., 2013).

Tabla 2. Principales reacciones contempladas en la simulación.

Complejos acuosos	log K
¡Error! No se pueden crear objetos modificando códigos de campo.	-14.00
¡Error! No se pueden crear objetos modificando códigos de campo.	16.68
¡Error! No se pueden crear objetos modificando códigos de campo.	10.34
¡Error! No se pueden crear objetos modificando códigos de campo.	16.68
Disolución/precipitación mineral y exsolución de gases	log K
¡Error! No se pueden crear objetos modificando códigos de campo.	8,48
¡Error! No se pueden crear objetos modificando códigos de campo.	
Adsorción/desorción	log K
¡Error! No se pueden crear objetos modificando códigos de campo.	7,29
¡Error! No se pueden crear objetos modificando códigos de campo.	-10,15
¡Error! No se pueden crear objetos modificando códigos de campo.	8,67
¡Error! No se pueden crear objetos modificando códigos de campo.	2.99
¡Error! No se pueden crear objetos modificando códigos de campo.	-4,70
¡Error! No se pueden crear objetos modificando códigos de campo.	20.37
¡Error! No se pueden crear objetos modificando códigos de campo.	12.78
Intercambio catiónico	log K
¡Error! No se pueden crear objetos modificando códigos de campo.	0,80
¡Error! No se pueden crear objetos modificando códigos de campo.	0,60
¡Error! No se pueden crear objetos modificando códigos de campo.	0,70

El tiempo total simulado fue de 546 días, cubriendo el período que va desde abril de 2014, hasta septiembre de 2015. El agua de recarga fue considerada con un pH 5 y una presión parcial de CO_2 igual a la atmosférica.

RESULTADOS, ANALISIS Y DISCUSION

En la Figura 2a se presenta la distribución de As en función de la profundidad para diferentes tiempos (0, 73, 292 y 546 días, respectivamente). La distribución espacial de las concentraciones de As y la alcalinidad a diferentes tiempos, y la evolución temporal a diferentes profundidades se muestran en las Figuras 2 y 3, respectivamente. En líneas generales el modelo captura la distribución observada de As (Figura 2A). Las mayores concentraciones de As adsorbido se observan en la porción superior de la zona no saturada en donde los contenidos de goethita son mayores (Figura 2a). Este hecho guarda relación con la mayor proporción de óxidos e hidróxidos de Fe hallados en esta porción del perfil mediante la aplicación de extracción secuenciales (Dietrich et al., 2016). Sin embargo, las contenidos medidos de As en el agua poral muestran, para este mismo intervalo, los menores valores.

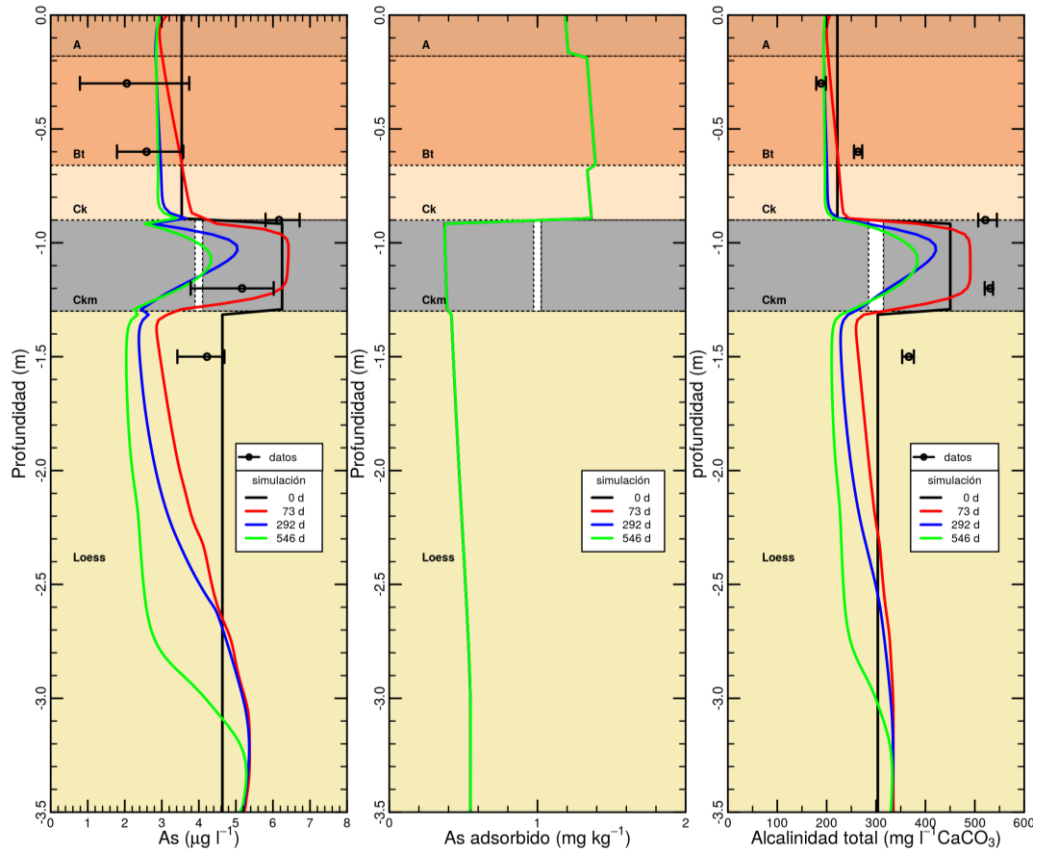


Figura 2. Distribución de las concentraciones medidas y simuladas de: a) As disuelto a 0, 73, 292 y 546 días; b) As adsorbido en los sedimentos a los 546 días; c) alcalinidad a 0, 73, 292 y 546 días. Símbolos: el círculo abierto corresponde a la media de los datos medidos mientras que las barras indican el mínimo y el máximo. Se muestra también la litología asociada.

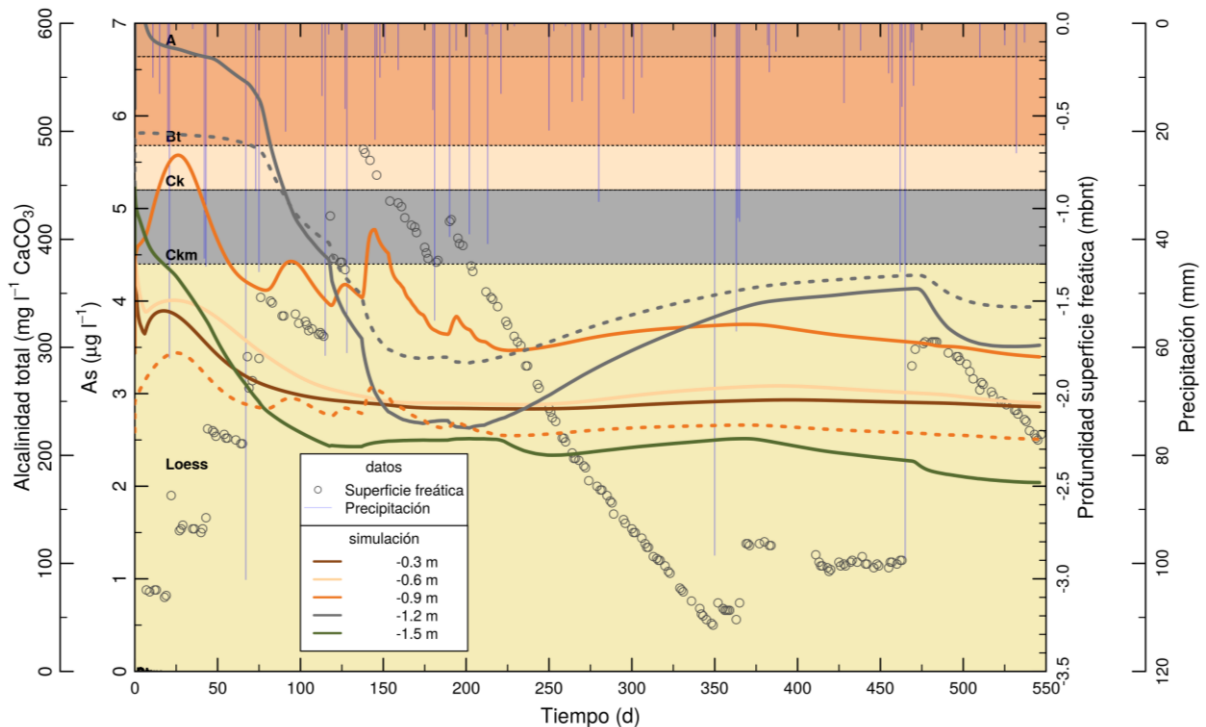


Figura 3. Evolución temporal del As en solución para diferentes profundidades. Se indica la posición de la superficie freática, las precipitaciones y las litologías. En líneas de puntos se indican los valores de alcalinidad total simulada para las profundidades de 90 y 120 cm.

Sin embargo, las mayores concentraciones de As se han registrado dentro o en el límite del horizonte petrocálcico (120 ó 90 cm, respectivamente). Este hecho se vería favorecido en primer lugar, por el menor contenido en óxidos e hidróxidos de Fe, y en segundo lugar, por la competencia que produce el ion bicarbonato por los sitios de adsorción (Appelo et al., 2002; Puccia et al., 2015). Este último concepto se manifiesta claramente a través de la buena correlación que muestra el As en solución con la alcalinidad, tanto en las mediciones de campo como en los resultados de la simulación (resultados no mostrados).

Prácticamente en la totalidad del periodo simulado, las máximas concentraciones de As se predicen entre los 90 y 120 cm de profundidad, en coincidencia con la posición del horizonte petrocálcico (Figura 3).

El modelo predice un pronunciado descenso en las concentraciones de As a los 120 cm, el cual estaría acompañado por un importante descenso en la alcalinidad. El gran volumen de agua recargada durante ese periodo (hasta los 180 días), produciría un ascenso del nivel freático por encima del horizonte petrocálcico, desplazando así el frente de alcalinidad permitiendo una adsorción del As en la base de este nivel (ver curva a 120 cm en la Figura 3), y una desorción en su límite superior (ver curva a 90 cm en la Figura 3). Esta misma tendencia se predice a los 475 días.

CONCLUSIONES

Los resultados de la simulación con transporte reactivo, validados a partir de los datos de campo, predice el importante papel que podría jugar la alcalinidad en la movilidad del As. Este fenómeno se explicaría a partir de la competencia por los sitios de adsorción que ejerce el ion bicarbonato, desplazando al ion arseniato.

Si bien la presencia de óxidos e hidróxidos de Fe es indispensable para mantener el As adsorbido en los sedimentos, los cambios en la alcalinidad pueden promover la liberación del este ion al agua de poro. Dentro del periodo simulado, se predice este fenómeno en los momentos en los que la superficie freática alcanza o supera el horizonte petrocálcico, produciendo un aumento en la alcalinidad en la porción superior del terreno, que contiene las mayores proporciones de óxidos e hidróxidos de Fe.

AGRADECIMIENTOS

Los fondos para solventar esta investigación provienen del proyecto PID-0075/2011, financiado por la ANPCyT y por el COHIFE. Se agradece a la Lic. Fátima Altolaquirre del laboratorio de aguas del IHLLA por el análisis de las muestras de agua poral.

REFERENCIAS

- Amiotti, N., Blanco, M. del C. y Sanchez, L.F.**, 2001. Complex pedogenesis related to differential aeolian sedimentation in microenvironments of the southern part of the semiarid region of Argentina. *Catena* 43: 137–156.
- Anawar, H.M., Akai, J. y Sakugawa, H.**, 2004. Mobilization of arsenic from subsurface sediments by effect of bicarbonate ions in groundwater. *Chemosphere* 54: 753–762.
- Appelo, C.A.J., van der Weiden, M.J.J., Tournassat, C. y Charlet, L.**, 2002. Surface complexation of ferrous iron and carbonate on ferrihydrite and the mobilization of arsenic. *Environ. Sci. Technol.* 36: 3096-3103.
- Arribére, M.A., Cohen, I.M., Ferpozzi, L.H., Kestelman, A.J., Casa, V.A. y Ribeiro Guevara, S.**, 1997. Neutron activation analysis of soils and loess deposits, for the investigation of the origin of the natural arsenic-contamination in the Argentine Pampa. *Radiochimica Acta* 78: 187-191.
- Auge M., Espinosa Viale, G. y Sierra, L.**, 2013. Arsénico en el agua subterránea de la Provincia de Buenos Aires. En: González et al. (eds). *Agua subterránea, recurso estratégico*. Edulp, La Plata, vol. 2, 58:63.
- Bea, S., Wilson, S., Mayer, K., Dipple, G.; Power, I. y Gamazo, P.**, 2012. Reactive transport modeling of natural carbon sequestration in ultramafic mine tailings. *Vadose Zone J.* 2012, 11(2), 1-17
- Bea, S. A.; Mayer, U. K. & MacQuarrie, K. T.**, 2015. Reactive transport and thermo-hydro-

mechanical coupling in deep sedimentary basins affected by glaciation cycles: model development, verification and illustrative example. *Geofluids*, 16, 279-300

Blanco M.C, Paoloni, J.D, Morrás, H.J.M., Fiorentino C.E., Sequeira, M., 2006. Content and distribution of arsenic in soils, sediments and groundwater environments of the Southern Pampa Region, Argentina. *Environ Toxicol.* doi:10.1002/tox20219, 561–574

Blanco, M.C., Paoloni, J.D., Morrás, H., Fiorentino, C., Sequeira, M., Amiotti, N., Bravo, O., Diaz, S. y Esposito, M., 2012. Partition of arsenic in soils-sediments and the origin of naturally elevated concentration in groundwater of the southern Pampa region, Argentina. *Environmental Earth Science* 66 (7): 2075-2084

Bundschuh, J., Farias, B., Martin, R., Storniolo, A., Bhattacharya, P., Cortes, J., Bonorino, G. y Albouy, R., 2004. Groundwater arsenic in the Chaco-Pampean Plain, Argentina: case study from Robles county, Santiago del Estero Province. *Appl. Geochem.* 19: 231-243.

Costagliola, P.; Bardelli, F.; Benvenuti, M.; Di Benedetto, F.; Lattanzi, P.; Romanelli, M.; Paolieri, M.; Rimondi, V. & Vaggelli, G., 2013. Arsenic-Bearing Calcite in Natural Travertines: Evidence from Sequential Extraction, microXAS, and microXRF. *Environmental Science & Technology*, 2013, 47, 6231-6238

Dietrich, S., Weinzettel, P. y Varni, M., 2014. Infiltration and Drainage Analysis in a Heterogeneous Soil by Electrical Resistivity Tomography. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 78:1153–1167.

Dietrich, S., Bea, S., Weinzettel, P., Torres, E. y Ayora, C., 2015. Occurrence and distribution of arsenic in the sediments of a carbonate-rich unsaturated zone. *Environ. Earth Sci.* doi: 10.1007/s12665-015-4892-7.

Dzombak, D. A. & Morel, F. M. M., 1990. *Surface Complexation Modelling Hydrous Ferric Oxide.* Wiley Interscience, 393.

Frenguelli, J., 1955, Loess y limos pampeanos: *Anales Sociedad Argentina de Estudios Geográficos "Gaea"*, 1, 1–88.

Kanematsu, M., Young, T.M., Fukushi, K., Green, P.G. y Darby, J.L., 2013. Arsenic(III, V) adsorption on a goethite-based adsorbent in the presence of major co-existing ions: Modeling competitive adsorption consistent with spectroscopic and molecular evidence *Geochim. Cosmochim. Acta*, 106, 404-428

Limbozzi, F., 2011. Elementos traza en el agua subterránea. Rol de la zona no saturada como fuente de aporte de flúor. Tesis doctoral, UNS, inédito.

McArthur, J.M., Ravenscroft, P., Safiulla, S. y Thirlwall, M., 2001. Arsenic in groundwater: Testing pollution mechanisms for sedimentary aquifers in Bangladesh, *Water Resour. Res.*, 37:109-117.

Nicolli, H.B., Suriano, J.M., Gómez Peral, M.A., Ferpozzi, L.H. y Baleani, O.A., 1989. Groundwater contamination with arsenic and other trace elements in an area of the pampa, Province of Córdoba, Argentina. *Environ. Geol. Water Sci.* 14: 3-16.

Nickson, R.T., McArthur, J.M., Ravenscroft, P., Burgess, W.G. y Ahmed, K.M., 2000. Mechanism of arsenic release to groundwater, Bangladesh and West Bengal. *Applied Geochemistry*, 15: 403-413.

Philip, J., y De Vries, D., 1957. Moisture movement in porous materials under temperature gradient. *Trans. Am. Geophys. Union* 38:222–232.

Puccia, V., Limbozzi, F., y Avena, M., 2015. Arsenic in Porewaters of the Unsaturated Zone of an Argentinean Watershed: Adsorption and Competition with Carbonate as Important Processes that Regulate its Concentration. *Aquat. Geochem.* 1-22.

Rosso, J.J., Troncoso, J.J. y Fernández-Cirelli, A., 2011. Geographic Distribution of Arsenic and Trace Metals in Lotic Ecosystems of the Pampa Plain, Argentina. *Bull Environ Contam Toxicol* 86:129–132.

Sracek, O., Novák, M., Sulovsky, P., Martin, R., Bundschuh, J. y Bhattacharya, P., 2009. Mineralogical study of arsenic-enriched aquifer sediments at Santiago del Estero, Northwest Argentina. En: Bundschuh, Armienta, Birkle, Bhattacharya, Matschullat y Mukherjee (eds). *Natural arsenic in groundwaters of Latin America.* Vol. 1. CRC Press/Balkema, Holanda: 61-67.

Smedley, P.L., Nicolli, H.B., Macdonald, D.M.J., Barros, A.J., Tullio, J.O., 2002. Hydrogeochemistry of arsenic and other inorganic constituents in groundwater from La Pampa, Argentina. *Appl. Geochem.* 17: 259-284.

van Genuchten, M. Th., 1980. A closed-form equation for predicting the hydraulic conductivity of unsaturated soil. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 44:892-898.

Villalobos, M. y Leckie, J.O., 2001. Surface Complexation Modeling and FTIR Study of Carbonate Adsorption to Goethite. *Journal of Colloid and Interface Science* 235: 15–32.

Yokoyama, Y.; Tanaka, K. & Takahashi, Y., 012. Differences in the immobilization of arsenite and arsenate by calcite. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 91, 202-21

Zárate, M.A., 2003. Loess of southern South America. *Quaternary Science Reviews* 22: 1987–2006.